

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-331440

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 J 109/10	J D N	8218-4 J		
175/04	J F H	8620-4 J		
// C 0 8 F 2/26	M B V	7442-4 J		
2/30	M B Y	7442-4 J		
236/04	M N X	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平4-161661

(22)出願日 平成4年(1992)5月29日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 渡部 康久

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 平春 晃男

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 池田 頼信

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

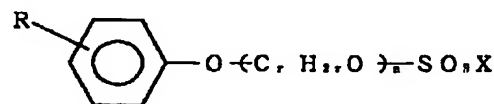
(54)【発明の名称】 耐水性接着剤用ラテックスおよび耐水性接着剤

(57)【要約】

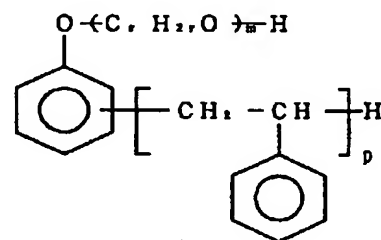
【目的】 増量安定性および粘度安定性に優れた耐水性接着剤用ラテックスを提供すること、ポットライフが長く、接着性能および耐水性に優れた耐水性接着剤を提供すること。

【構成】 下記化1で表されるポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル硫酸塩および/または下記化2で表されるポリオキシアルキレンポリスチレン化フェノールからなる乳化剤の存在下で、脂肪族共役ジエン25～65重量%と、共重合性単量体35～75重量%とを乳化重合させて得られる共重合体ラテックスよりなる(化1及び化2中、Rは炭素数6～14のアルキル基、Xは、Na、KまたはNH₄を示し、rは2～4の整数、nは2～75の整数、mは5～30の整数、pは1～5の整数である)。本発明の耐水性接着剤は、前記ラテックスに、ポリビニルアルコールと、イソシアネート系化合物とが含有されてなる。

【化1】

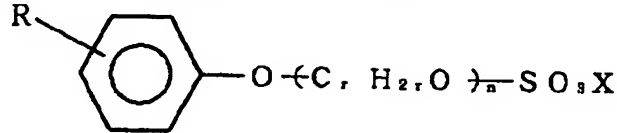


【化2】



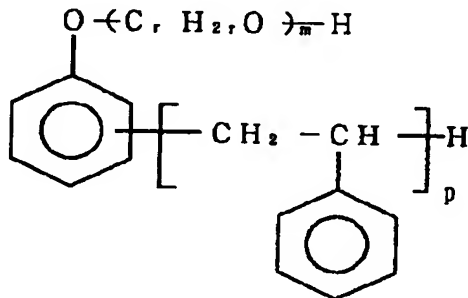
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化1で表されるポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル硫酸塩および/または下記化2で表されるポリオキシアルキレンポリスチレン化フェノールからなる乳化剤の存在下で、脂肪族共役ジエ*



【化1中、Rは炭素数6～14のアルキル基を示し、Xは、ナトリウム原子、カリウム原子またはアンモニウム基を示し、rは2～4の整数であり、nは2～75の整数である。】

【化2】



【化2中、rは2～4の整数であり、mは5～30の整数であり、pは1～5の整数である。】

【請求項2】 請求項1に記載の耐水性接着剤用ラテックスに、このラテックスの固形分100重量部に対して、ポリビニルアルコール20～200重量部と、イソシアネート系化合物20～250重量部とが含有されてなることを特徴とする耐水性接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐水性接着剤用ラテックスおよび耐水性接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 合板の製造またはこれらの二次加工などに用いられる接着剤として、従来、尿素樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、フェノール樹脂からなるものが使用されている。しかし、これらの接着剤には微量のホルマリンが残留しているため、接着作業を含め環境衛生上好ましくない。一方、非ホルマリン系の合板用接着剤として、蛋白系接着剤や酢酸ビニル樹脂系接着剤が知られているが、これらは耐水性に劣るため一般的には使用されていない。

【0003】 最近において、非ホルマリン系の合板用接着剤として、「合成ゴムラテックス-イソシアネート系」および「合成ゴムラテックス-ポリビニルアルコール-イソシアネート系」の接着剤が紹介されている（特公昭55-18759号公報、特開昭50-69137 50

*ン25～65重量%と、これと共重合可能な共重合性単量体35～75重量%とからなる単量体混合物を乳化重合させて得られる共重合体ラテックスよりなることを特徴とする耐水性接着剤用ラテックス。

【化1】

号公報、特開昭50-69138号公報、特開昭50-69139号公報等参照）。

【0004】 しかして、上記の合板用接着剤を構成する合成ゴムラテックスは、その大部分が塗工紙用のラテックスとして用いられてきたものである。従って、得られる塗工紙の光沢性、インク着肉性、プリスター性などを満足させ、また、塗工紙を製造する際における良好な塗布特性および流動性が発現されるよう、当該合成ゴムラテックスは、通常、カルボキシ基により変性された

20 (共) 重合体ラテックスからなるものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のような(共) 重合体ラテックス(合成ゴムラテックス)を接着剤の用途に用いる場合、以下のような問題がある。

(1) 接着剤には、その粘性乃至流動性を調整し、またコストダウンを図るため、各種の増量剤や充填剤が添加含有される。しかし、上記の合成ゴムラテックスに増量剤や充填剤を添加すると、添加後における粘度(初期粘度)が極端に大きくなって流動性が失われてしまう。従って、増量剤や充填剤の添加量に制限があり、これらを添加することによる流動性の調整やコストダウンを図ることが極めて困難である。

(2) 上記の合成ゴムラテックスを含有する主剤と、イソシアネート系化合物などの架橋剤とよりなる2成分系の接着剤においては、特に以下の問題がある。

① 主剤の粘度が経時的に変化(上昇)するため、接着剤としての貯蔵安定性に劣る。

② 主剤と架橋剤とを混合してからの可使時間(ポットライフ)が短く、作業性が低い。しかも、両者を混合してから一定時間経過後では所期の接着力を発揮することができない。

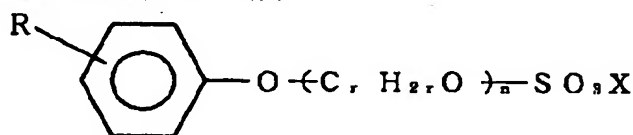
③ 上記①および②の問題を解決するためには、界面活性剤、湿潤剤および分散剤などを必要以上に添加しなければならない。このような配合剤の過剰量の添加は、接着剤の耐水性を低下させる原因となり、また、硬化後において発泡を生じることもあり実用的なものではない。

【0006】 本発明は以上のような事情に基いてなされたものであって、本発明の第1の目的は、増量剤や充填剤を多量に添加しても良好な粘性乃至流動性が維持され

る（以下、この性質を「増量安定性」という）耐水性接着剤用ラテックスを提供することにある。本発明の第2の目的は、増量剤や充填剤などが含有された後において経時的な粘度変化が小さく（以下、この性質を「粘度安定性」という）、貯蔵安定性に優れた耐水性接着剤用ラテックスを提供することにある。本発明の第3の目的は、架橋剤と混合された後におけるポットライフが長くして作業性の良好な耐水性接着剤を提供することにある。本発明の第4の目的は、優れた接着力を有し、水分の存在によってもその接着性能が損なわれない耐水性接着剤

【0007】

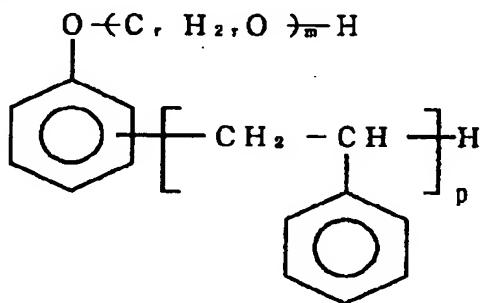
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の化合物からなる乳化剤の存在下で共重合反応させて得られる共重合体ラテックスが、増量安定性および粘度安定性を有す*



【化3中、Rは炭素数6～14のアルキル基を示し、Xは、ナトリウム原子、カリウム原子またはアンモニウム基を示し、rは2～4の整数であり、nは2～75の整数である。】

【0010】

【化4】



（化4中、rは2～4の整数であり、mは5～30の整数であり、pは1～5の整数である。）

【0011】また、本発明の耐水性接着剤は、前記ラテックスに、その固形分100重量部に対して、ポリビニルアルコール20～200重量部と、イソシアネート系化合物20～250重量部とが含有されてなることを特徴とする。

【0012】以下、本発明について詳細に説明する。

＜単量体混合物＞本発明の耐水性接着剤用ラテックスは、脂肪族共役ジエンと、共重合性単量体とからなる単量体混合物を共重合体反応させて得られる共重合体ラテックスである。

【0013】＜脂肪族共役ジエン＞単量体混合物を構成する脂肪族共役ジエンとしては、例えば1，3-ブタジ

*ること、並びに、この共重合体ラテックスにより得られる接着剤は、作業性が良好で、かつ優れた接着性および耐水性が発揮されることを見出し、斯かる知見に基いて本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明の耐水性接着剤用ラテックスは、下記化3で表されるポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル硫酸塩および/または下記化4で表されるポリオキシアルキレンポリスチレン化フェノールからなる乳化剤の存在下で、脂肪族共役ジエン25～65重量%と、これと共重合可能な共重合性単量体35～75重量%とからなる単量体混合物を乳化重合させて得られる共重合体ラテックスよりなることを特徴とする。

【0009】

【化3】

エン、2-メチル-1，3-ブタジエン、2-クロロネオペンチル-1，3-ブタジエン、2，3-ジメチル-1，3-ブタジエン、2-クロロ-1，3-ブタジエン、1，2-ジクロロ-1，3-ブタジエン、2，3-ジクロロ-1，3-ブタジエン、2-ブロモ-1，3-ブタジエン、2-シアノ-1，3-ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、直鎖および側鎖共役ヘキサジエンなどを挙げることができ、これらのうち1，3-ブタジエンが好ましい。

30

【0014】＜共重合性単量体＞単量体混合物を構成する共重合性単量体としては、例えばアクリル酸エステル単量体、メタクリル酸エステル単量体、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、エチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル単量体、エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体、エチレン性不飽和酸単量体、エチレン性不飽和スルホン酸エステル単量体、エチレン性不飽和アルコール単量体およびそれらのエステル単量体、エチレン性不飽和エーテル単量体、エチレン性不飽和アミン単量体、エチレン性不飽和シラン単量体、ハロゲン化ビニル系単量体を挙げる事ができ、これらは、単独であるいは2種以上混合して用いることができる。これらの共重合性単量体のうち、アクリル酸エステル単量体、メタクリル酸エステル単量体、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、エチレン性不飽和酸単量体が好ましい。

【0015】前記アクリル酸エステル単量体の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ベンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、ア

50

クリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 n-ノニル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシルなどを例示することができる。これらのうち、炭素数 4~12 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルが好ましく、更に好ましくはアクリル酸エチル、アクリル酸 n-ブチルおよびアクリル酸イソノニルであり、特に好ましくはアクリル酸 n-ブチルである。前記メタクリル酸エステル単量体の具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸 n-ノニル、メタクリル酸イソノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸 n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシルなどを例示することができる。これらのうち、炭素数 4~12 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルが好ましい。前記芳香族ビニル系単量体の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-エチルスチレン、p-エチルスチレン、 α -クロロスチレン、p-クロロスチレン、p-メトキシスチレン、p-アミノスチレン、p-アセトキシスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム、 α -ビニルナフタレン、1-ビニルナフタレン-4-スルホン酸ナトリウム、2-ビニルフルオレン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンなどを例示することができ、これらのうち、スチレンが好ましい。前記シアン化ビニル系単量体の具体例としては、アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -メトキシアクリロニトリル、メタアクリロニトリル、 α -クロロメタアクリロニトリル、 α -メトキシメタアクリロニトリル、シアン化ビニリデンなどを例示することができ、これらのうち、アクリロニトリルが好ましい。前記エチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル単量体の具体例としては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタアクリレートなどを例示することができる。前記エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体の具体例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド、N-ブトキシエチルアクリルアミド、N-ブトキシエチルメタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-n-プロピオキ

シメチルアクリルアミド、N-n-プロピオキシメチルメタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミドなどを例示することができる。前記エチレン性不飽和酸単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、無水フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸、ビニルスルホン酸、イソブレンスルホン酸などのエチレン性不飽和スルホン酸などを例示することができる。エチレン性不飽和酸単量体は、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属やアンモニアなどによって中和されていてもよい。前記エチレン性不飽和スルホン酸エステル単量体の具体例としては、ビニルスルホン酸アルキル、イソブレンスルホン酸アルキルなどを例示することができる。前記エチレン性不飽和アルコール単量体およびそれらのエステル単量体の具体例としては、アリルアルコール、メタアリルアルコール、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、酢酸アリル、カプロン酸メタアリル、ラウリン酸アリル、安息香酸アリル、アルキルスルホン酸ビニル、アルキルスルホン酸アリル、アリールスルホン酸ビニルなどを例示することができる。前記エチレン性不飽和エーテル単量体の具体例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテルなどを例示することができる。前記エチレン性不飽和アミン単量体の具体例としては、ビニルジメチルアミン、ビニルジエチルアミン、ビニルジフェニルアミン、アリルジメチルアミン、メタアリルジエチルアミンなどを例示することができる。前記エチレン性不飽和シラン単量体の具体例としては、ビニルトリエチルシラン、メチルビニルジクロロシラン、ジメチルアリルクロロシラン、ビニルトリクロロシランなどを例示することができる。前記ハロゲン化ビニル系単量体の具体例としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、1,2-ジクロロエチレン、臭化ビニル、臭化ビニリデン、1,2-ジブロモエチレンなどを例示することができる。

【0016】＜脂肪族共役ジエンと共重合性単量体の組成割合＞単量体混合物における脂肪族共役ジエンと共重合性単量体の組成割合としては、「脂肪族共役ジエン：共重合性単量体（重量比）」が 25~65：75~35 となる割合とされ、好ましくは 30~60：70~40、更に好ましくは 35~55：65~45 となる割合とされる。脂肪族共役ジエンの割合を 25~65 重量%の範囲で選択することにより、最終的に得られる耐水性接着剤は、優れた接着性能および耐水性を有するものとなる。この割合が 25 重量%未満では、最終的に得られ

る接着剤のゴム状弾性が損なわれ、十分な接着性能を有するものとならない。一方、この割合が65重量%を超える場合には、共重合体ラテックスを得るための反応速度が遅く、また、得られる共重合体ラテックスは安定性に欠けるものとなり、更に、最終的に得られる接着剤の接着性能および耐水性が低いものとなる。

【0017】＜特定の化合物からなる乳化剤＞本発明の耐水性接着剤用ラテックスは、前記単量体混合物を、特定の化合物からなる乳化剤（以下「特定の乳化剤」という）の存在下で乳化重合させて得られるものである。本発明に用いられる特定の乳化剤は、上記化3で表されるポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル硫酸塩および／または上記化4で表されるポリオキシアルキレンポリスチレン化フェノールからなるものであり、これらは単独であるいは2種以上混合して特定の乳化剤を構成することができる。

【0018】ポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル硫酸塩を表す上記化3において、Rで示されるアルキル基の炭素数は6～14とされ、繰返し数nは2～75とされる。アルキル基の炭素数が5以下では、共重合性が低下し、望まれる共重合体を得られない。一方、この炭素数が15以上であると、得られる共重合体の耐水性が低下する。また、繰返し数nが1の場合には、得られる共重合体の重合安定性、機械的安定性が損なわれる。一方、繰返し数nが76以上であると、共重合性が低下し、望まれる共重合体を得られない。なお、rは2～4とされ、特に、rが2であるポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル硫酸塩が好ましい。

【0019】ポリオキシアルキレンポリスチレン化フェノールを表す上記化4において、繰返し数mは5～30とされ、繰返し数pは1～5とされる。繰返し数mが4以下であると、共重合性が低下し、望まれる共重合体を得られない。一方、繰返し数mが31以上であると、得られる共重合体の耐水性が低下する。また、繰返し数pが6以上であると、得られる共重合体の重合安定性が損なわれる。なお、rは2～4とされ、特に、rが2であるポリオキシエチレンポリスチレン化フェノールが好ましい。

【0020】＜特定の乳化剤の使用量＞上記特定の乳化剤の使用量としては、単量体混合物に対して0.05～6重量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1～5重量%とされる。この使用量が0.05重量%未満であると、得られる共重合体ラテックスの重合安定性が低下し、また、得られる共重合体ラテックスが、増量剤や添加剤との混和性に劣るものとなり、増量安定性、粘度安定性を有するものとなりにくい。一方、この使用量が6重量%を超えると、架橋剤であるイソシアネート系化合物を添加した後短時間で粘度が上昇し、ポットライフが短くなる傾向があり、また、最終的に得られる接着

剤は十分な耐水性を有するものとなりにくい。

【0021】単量体混合物の共重合反応を、上記特定の乳化剤の存在下で行わせることにより、後述する実施例からも理解されるように、得られる共重合体ラテックスは、増量安定性および粘度安定性を有するものとなり、この共重合体ラテックスを用いて得られた耐水性接着剤は、ポットライフが長く作業性が良好で、しかも、高い接着力および優れた耐水性を有する。このような、優れた効果が奏される理由は明らかではないが、乳化重合の際、ミセルを形成するアニオン型界面活性剤である特定の乳化剤にモノマーが可溶化されるので、重合の進行によって形成されるエマルジョン粒子（ポリマー粒子）に特定の乳化剤が強固に吸着されることになる。従って、得られる共重合体ラテックスの化学的安定性、機械的安定性が極めて優れたものになる、からであると推定される。

【0022】＜乳化重合反応＞上記特定の乳化剤の存在下で行う乳化重合の方法としては特に限定されるものではないが、好ましい方法を以下に例示する。

① 単量体混合物の全量と、特定の乳化剤の全量とを一括して反応器に仕込み、乳化重合させる（一括式重合）。

② 単量体混合物の一部と、特定の乳化剤の一部とを反応器に仕込んで乳化重合させ、一定時間経過後、単量体混合物の残部と、特定の乳化剤の残部とを連続的に反応器へ導入して乳化重合を継続させる。なお、単量体混合物の残部と、特定の乳化剤の残部とは、それぞれ別々に添加してもよいし、単量体混合物の残部を乳化剤の残部で乳化した後に添加してもよい。

以上のようにして乳化重合をさせた後、得られた共重合体ラテックスに、更に特定の乳化剤を添加してもよい。これにより、共重合体ラテックスの安定化を更に高めることができる。なお、本発明の耐水性接着剤用ラテックスを製造する際には、本発明の効果に影響を与えない範囲で、上記特定の乳化剤以外の乳化剤を併用してもよい。斯かる乳化剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウムなどを挙げることができ、その使用量としては、単量体混合物100重量部に対して2重量部を超えない程度とされる。

【0023】＜ラテックス粒子の粒径＞以上のようにして得られた共重合体ラテックス（耐水性接着剤用ラテックス）におけるラテックス粒子の粒径は大きいほど好ましく、具体的には、光散乱法により測定された平均粒径が0.1μm以上であることが好ましい。平均粒径が0.1μm未満の共重合体ラテックスは、増量安定性および粘度安定性に劣り、また、最終的に得られる接着剤が十分な耐水性を有するものとならない。一方、ラテックス粒子の粒径を大きいものとするためには、重合の際における乳化剤の添加量を少なくし、炭酸カリウム、硫

酸カリウム、炭酸ナトリウムなどの無機塩類を添加すればよいが、このような条件下では、重合反応速度が遅くなり実用的ではない。従って、工業生産性などの実用的観点から、ラテックス粒子の平均粒径は $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは $0.15 \sim 0.35 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは、 $0.2 \sim 0.35 \mu\text{m}$ である。

【0024】＜固形分濃度＞共重合体ラテックス（耐水性接着剤用ラテックス）における固形分濃度としては、 $30 \sim 70$ 重量％であることが好ましく、更に好ましくは $40 \sim 60$ 重量％である。

【0025】本発明の耐水性接着剤用ラテックスは増量安定性を有している。すなわち、増量剤や充填剤を多量に添加してもその粘度（初期粘度）が低く維持され、流動性の調整を容易に行うことができ、接着剤としての大幅なコストダウンを図ることができる。なお、前記初期粘度としては、 $50 \sim 1000$ ポイズであることが好ましく、更に好ましくは $80 \sim 300$ ポイズである。

【0026】更に、本発明の耐水性接着剤用ラテックスは粘度安定性を有している。すなわち、増量剤や充填剤の添加による経時的な粘度変化が小さく、従って、接着剤としての貯蔵安定性に優れている。

【0027】＜耐水性接着剤＞本発明の耐水性接着剤は、上記共重合体ラテックス（耐水性接着剤用ラテックス）に、ポリビニルアルコールと、架橋剤であるイソシアネート系化合物とが含有されてなるものである。

【0028】＜ポリビニルアルコール＞本発明の耐水性接着剤を構成するポリビニルアルコールとしては、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコールおよびポリビニルアルコールの誘導体が含まれる。ここに、ポリビニルアルコールの重合度およびケン化度は、特に制限されるものではないが、好ましいものとして、重合度 $300 \sim 2500$ 、ケン化度 $80 \sim 100$ モル％のポリビニルアルコールを挙げることができる。

【0029】耐水性接着剤におけるポリビニルアルコールの含有量としては、共重合体ラテックスの固形分 100 重量部に対して $20 \sim 200$ 重量部とされ、好ましくは $40 \sim 160$ 重量部とされる。この含有量が 20 重量部未満であると、好ましい接着性能が発現されず、一方、この含有量が 200 重量部を超えると、接着剤の初期粘度が高くなり、また、経時的な粘度変化も大きくなる。

【0030】＜イソシアネート系化合物＞本発明の耐水性接着剤を構成するイソシアネート系化合物は、接着剤の架橋剤として含有されるものである。ここに、イソシアネート系化合物としては、架橋反応によりポリウレタンとなるものであれば特に制限されるものではなく、例えばトリレンジイソシアネートおよびその水素化物、トリメチロールプロパントリレンジイソシアネートアダ

クト、トリフェニルメタントリイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートおよびその水素化物、ヘキサメチレンジイソシアネート付加縮合物などのポリイソシアネートを挙げることができ、これらのうち、トリメチロールプロパントリレンジイソシアネートアダクト、ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。また、ポリイソシアネートとポリオールとの混合方式、すなわち、ポリエステルなどのポリオールに、上記のイソシアネート系化合物を過剰に混合したものであってもよい。更に、プリポリマー方式、すなわち、ポリオールと、過剰のポリイソシアネートとにより予めポリマー化したNCO末端プレポリマーを用いてもよいし、過剰のポリオールで予めポリマー化したOH末端プレポリマーに上記のポリイソシアネートを過剰に添加したものであってもよい。

【0031】耐水性接着剤におけるイソシアネート系化合物の含有量としては、共重合体ラテックスの固形分 100 重量部に対して $20 \sim 250$ 重量部とされ、好ましくは $40 \sim 200$ 重量部とされる。この含有量が 20 重量部未満であると、好ましい接着性能が発現されず、一方、この含有量が 250 重量部を超えると、ポットライフが短くなって作業性に劣るものとなる。

【0032】＜増量剤および充填剤＞本発明の耐水性接着剤には、増量剤および／または充填剤が含有されることが好ましい。増量剤は、単にコストダウンを図るのみではなく、接着剤を構成する他の成分、特にイソシアネート系化合物と反応し、当該接着剤の耐水性および初期接着性を強化する作用をも有する。増量剤の具体例としては、例えば小麦粉、澱粉類、脱脂大豆粉、血粉などを挙げることができる。これらのうち、小麦粉および澱粉は、イソシアネート系化合物と反応して接着剤の耐水性を強化するので、また、低温下では糊化せず、接着の際に加熱することによって糊化粘稠性となるので好ましい。一方、充填剤としては、例えばクレー、カオリン、タルク、炭酸カルシウムなど無機質充填剤、木粉、クルミ殻粉などの有機質充填剤を挙げることができる。増量剤および充填剤は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いることもできるが、増量剤と充填剤とを併用することが好ましい。

【0033】増量剤および充填剤の含有量としては、接着剤の使用目的によっても異なるが、共重合体ラテックスの固形分 100 重量部に対して $20 \sim 250$ 重量部であることが好ましく、合板用の接着剤では $40 \sim 150$ 重量部であることが好ましい。

【0034】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下において、「部」および「％」は、それぞれ「重量部」および「重量％」を示す。

【0035】〔実施例1〕表1に示す処方に従い、以下

のようにして共重合体ラテックス（耐水性接着剤用ラテックス）製造した。

①乳化単量体の調製

ブタジエン25部と、スチレン45部と、ドデシルメルカプタン0.1部とをモノマー調製タンクに仕込み、一方、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル硫酸ナトリウム（上記化3におけるRの炭素数が11、rが2、nが4）1.5部と、ポリオキシエチレンスチレン化フェノール（上記化4におけるrが2、mが13、pが2）0.5部とを水40部に溶解して得られた水溶液を乳化剤水溶液タンクに仕込み、両者を乳化装置に送り、乳化単量体を調製した。

②共重合反応

攪拌機を備えた容量100リットルの加圧反応器の内部を窒素置換し、この加圧反応器内に、水90部と、過硫酸カリウム0.9部と、炭酸カリウム5部と、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.5部と、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.6部と、ブタジエン15部と、スチレン15部と、ドデシルメルカプタン0.1部とを仕込み、加圧反応器内を70℃まで昇温させ、攪拌しながら反応を開始した。6時間経過後、上記①で調製*

*された乳化単量体を加圧反応器内へ導入した。乳化単量体の導入は10時間かけて連続的に行った。乳化単量体の導入完了後、反応器内温度を70℃に維持しながら更に8時間反応させ、共重合体ラテックス（以下「共重合体ラテックス（A）」という）を得た。得られた共重合体ラテックス（A）は、重合転化率が99%以上であり、重合安定性も良好で凝固物は殆ど認められなかった。得られた共重合体ラテックス（A）について、水蒸気蒸留によって未反応単量体を除去し、次いで、固形分濃度が50%になるまで加熱減圧濃縮を行った。この共重合体ラテックス（A）について、光散乱法により平均粒径を測定したところ0.23μmであった。

【0036】〔実施例2～6〕表1に示す配合処方に従い、実施例1と同様の操作を行って共重合体ラテックス（B）～（F）を製造した（固形分濃度はそれぞれ50%に調整した）。これらの共重合体ラテックスの各々について、光散乱法により平均粒径を測定した。結果を併せて表1に示す。

【0037】

【表1】

（数値の単位「部」）

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
共重合体ラテックス		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
水		90	90	90	90	90	90
過硫酸カリウム		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
炭酸カリウム		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
アルキルベンゼン スルホン酸ナトリウム		0.6	0.4	0.6	0.6	0.6	0.6
ブタジエン		15	15	15	15	15	15
スチレン		15	15	15	15	15	15
ドデシルメルカプタン		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
乳 化 単 量 体	ブタジエン	25	25	25	25	15	25
	スチレン	45	45	44.5	44	45	45
	アクリル酸	—	—	0.5	—	—	—
	ヒドロキシエチルメタクリレート	—	—	—	1.0	—	—
	アクリル酸n-ブチル	—	—	—	—	1.0	—
	ドデシルメルカプタン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	水	40	40	40	40	40	40
	ポリオキシエチレンアルキルフェ ノールエーテル硫酸ナトリウム	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.5
	ポリオキシエチレン スチレン化フェノール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—
平均粒径 (μm)		0.23	0.29	0.25	0.23	0.22	0.25

【0038】〔比較例1～3〕表2に示す配合処方に従

い、実施例1と同様の操作を行って共重合体ラテックス

(a) ~ (c) を製造した (固形分濃度はそれぞれ 50 % に調整した)。これらの共重合体ラテックスの各々について、光散乱法により平均粒径を測定した。結果を併*

* せて表 2 に示す。

【0039】

【表 2】

(数値の単位「部」)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
共重合体ラテックス	(a)	(b)	(c)
水	90	90	90
過硫酸カリウム	0.9	0.9	0.9
炭酸カリウム	5.0	5.0	5.0
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム	0.5	0.5	0.5
アルキルベンゼン スルホン酸ナトリウム	0.6	0.4	0.6
ブタジエン	15	15	15
スチレン	15	15	15
ドデシルメルカプタン	0.1	0.1	0.1
乳 化 単 量 体	ブタジエン	25	25
	スチレン	45	45
	ドデシルメルカプタン	0.1	0.1
	水	40	40
	ポリオキシエチレンアルキルフェ ノールエーテル硫酸ナトリウム	—	—
	ポリオキシエチレン スチレン化フェノール	—	—
	アルキルベンゼン スルホン酸ナトリウム	0.5	1.5
	ジフェニルエーテル ジスルホン酸ナトリウム	1.5	0.5
平均粒径 (μm)	0.19	0.22	0.25

【0040】〔マスターバッチの調製例〕ポリビニルアルコール水溶液「217」(クラレ(株)製、固形分 15.0%) 100 部と、炭酸カルシウム「スーパー S」(丸尾カルシウム製) 300 部と、ヘキサメタリン酸ナトリウム 1.0 部と、消泡剤「KM-71」(信越化学工業(株)製：ジメチルポリシロキサンに白色充填剤を配合したエマルジョン) 1.0 部とを配合し、これらを攪拌混合することにより、マスターバッチを調製した。このマスターバッチの粘度を BH 型粘度計 (No. 5 ローター, 20 rpm) により測定したところ、250 ポイズ (25℃) であった。

【0041】〔主剤の調製例〕マスターバッチ 100 部に、実施例 1 で得られた共重合体ラテックス (A) 25 部を添加して攪拌混合し、共重合体ラテックス (A)、ポリビニルアルコールおよび充填剤からなる主剤 (A)

を調製した。また、実施例 2~6 および比較例 1~3 で得られた共重合体ラテックスを用いたこと以外は上記と同様にして、主剤 (B) ~ (F) および主剤 (a) ~ (c) を調製した。

【0042】＜実験例 I：増量安定性の評価＞主剤 (A) ~ (F) および主剤 (a) ~ (c) のそれぞれについて、調製直後における粘度 (初期粘度) を測定した。初期粘度の測定は、BH 型粘度計により、マスターバッチの粘度測定と同様の条件で行った。結果を表 3 に示す。

【0043】＜実験例 II：粘度安定性の評価＞主剤 (A) ~ (F) および主剤 (a) ~ (c) のそれぞれについて、調製してから 10 日間および 30 日間放置した後における粘度を測定した。粘度の測定は、BH 型粘度計により、マスターバッチの粘度測定と同様の条件で行

い、また、各種主剤の放置は、0.5リットルのポリエチレン製瓶に主剤を入れて密栓し、「5℃」および「40℃」の繰り返し条件下で行った。結果を表3に示す。*

*【0044】
【表3】

主 剤	ラテックス 平均粒径 (μm)	粘度 (ポイズ)		
		初 期	10日後	30日後
主剤 (A) 【実施例1】	0.23	100	110	180
主剤 (B) 【実施例2】	0.29	90	100	160
主剤 (C) 【実施例3】	0.25	110	110	150
主剤 (D) 【実施例4】	0.23	110	120	180
主剤 (E) 【実施例5】	0.22	100	120	190
主剤 (F) 【実施例6】	0.28	100	110	160
主剤 (a) 【比較例1】	0.19	100	350	1000以上
主剤 (b) 【比較例2】	0.22	110	290	1000以上
主剤 (c) 【比較例3】	0.25	110	110	150

【0045】表3の結果から明らかなように、主剤 (A) ~ (F) は、それぞれ初期粘度が低く、粘度の経時的変化 (上昇) も小さい。従って、共重合体ラテックス (A) ~ (F) は、増量安定性および粘度安定性に優れたものであることが理解される。これに対して、主剤 (a) ~ (b) は、粘度の経時的変化が大きく、接着剤としての貯蔵安定性に劣るものである。

【0046】【接着剤の調製】主剤 (A) ~ (F) のそれぞれ100部に対し、架橋剤としてジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート系化合物 (住友バイエル 30 社製) 15部を添加して攪拌混合することにより本発明の耐水性接着剤 (A) ~ (F) を調製した。また、主剤※

※ (a) ~ (c) のそれぞれ100部に対し、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート系化合物15部を添加して混合することにより比較用の接着剤 (a) ~ (c) を調製した。

【0047】＜実験例III：接着剤の粘度変化＞本発明の耐水性接着剤 (A) ~ (F) および比較用の接着剤 (a) ~ (c) の各々について、調製してから5分間経過後および60分間経過後における粘度を測定した。粘度の測定は、BH型粘度計により、マスターバッチの粘度測定と同様の条件で行った。結果を表4に示す。

【0048】
【表4】

耐水性接着剤 (比較用接着剤)	粘 度 (ポイズ)	
	架橋剤添加後の経過時間	
	5 分間	6 0 分間
接着剤 (A) [実施例 1]	1 1 0	1 9 0
接着剤 (B) [実施例 2]	1 0 0	1 7 0
接着剤 (C) [実施例 3]	1 1 0	1 8 0
接着剤 (D) [実施例 4]	1 2 0	1 8 0
接着剤 (E) [実施例 5]	1 1 0	1 9 0
接着剤 (F) [実施例 6]	1 1 0	1 8 0
接着剤 (a) [比較例 1]	1 2 0	3 5 0
接着剤 (b) [比較例 2]	1 5 0	3 3 0
接着剤 (c) [比較例 3]	1 2 0	1 9 0

【0049】表4の結果から明らかなように、耐水性接着剤 (A) ~ (F) は、硬化剤添加後における粘度の経時的変化が小さく、ポットライフが長くて作業性が良好である。これに対して、比較用の接着剤 (a) ~ (b) は、硬化剤添加後における粘度の経時的変化が大きく、ポットライフが短くて良好な作業性を有するものではない。

【0050】＜実験例IV：接着性能試験＞本発明の耐水性接着剤 (A) ~ (F) および比較用の接着剤 (a) ~ (c) の各々について、JIS K 6802に基いて 30 接着性能試験を行った。なお、接着条件および試験条件は以下のとおりである。

材種：米ツガ200×80×15mm (含水率：12~16%)

*

* 塗布量：300g/m²

オープンアッセンブリータイム：1分以内

クローズドアッセンブリータイム：15分以内

圧縮方法：常温にてプレスにより圧縮し (圧力：12Kg/cm²)、5分後クランプ手締めし、20℃の温度に20時間放置した。

養生：圧縮終了後、クランプを解圧し、20℃の温度に7日間養生した。

接着性能試験 (圧縮せん断接着強度)：JIS K 6802に基いて、常態および煮沸繰り返し後の性能評価を行った。結果を表5に示す。

【0051】

【表5】

耐水性接着剤 (比較用接着剤)			圧縮せん断接着強度 (Kg/cm ²)					
			常 態			煮沸繰り返し後		
			平均値	最大値	最小値	平均値	最大値	最小値
耐水性接着剤	接着剤 (A)	実施例 1	130 (100)	160 (100)	90 (100)	50 (90)	60 (100)	45 (70)
	接着剤 (B)	実施例 2	110 (100)	130 (100)	85 (100)	60 (90)	65 (100)	50 (80)
	接着剤 (C)	実施例 3	120 (100)	150 (100)	100 (100)	55 (100)	65 (100)	50 (100)
	接着剤 (D)	実施例 4	120 (100)	140 (100)	100 (100)	50 (90)	60 (100)	50 (80)
	接着剤 (E)	実施例 5	110 (100)	140 (100)	90 (100)	55 (90)	60 (100)	40 (90)
	接着剤 (F)	実施例 6	110 (100)	130 (100)	90 (100)	70 (90)	75 (100)	60 (80)
比較用接着剤	接着剤 (a)	比較例 1	80 (100)	110 (100)	70 (100)	45 (80)	55 (90)	40 (70)
	接着剤 (b)	比較例 2	90 (100)	130 (100)	70 (100)	45 (85)	55 (100)	40 (60)
	接着剤 (c)	比較例 3	60 (80)	80 (100)	50 (50)	20 (10)	40 (30)	5 (0)

() 内の数値は、「木破率 (%)」を示す。

【0052】表5の結果から明らかなように、耐水性接着剤 (A) ~ (F) は、常態および煮沸繰り返し後の何れにおいても高い接着力を有し、接着性能および耐水性に極めて優れている。これに対して、比較用の接着剤 (a) ~ (c) は接着力に劣り、特に、ブタジエンの組成割合が過大である接着剤 (c) は、煮沸繰り返し後における接着力が小さく、耐水性に劣るものである。

【0053】

【発明の効果】本発明の耐水性接着剤用ラテックスは、優れた増量安定性を有しており、接着剤の流動性の調整やコストダウンを図ることができる。また、優れた粘度安定性を有しており、接着剤としての貯蔵安定性に優れ*

＊ている。

【0054】本発明の耐水性接着剤は、ポットライフが長くて作業性が良好であり、また、硬化後における発泡も生じることなく優れた接着力を有し、水分の存在によってもその接着性能が損なわれず、極めて実用価値の高いものである。

【0055】本発明の耐水性接着剤は、少なくとも一方の被接着材が通常の木材であるほか、合板用台板、突板合板用銘木、寄せ木合板用単材、オーバーレイ合板用木材などの接着剤として好適に使用することができる。木材と接着される他方の被接着材としては紙、繊維製品、合成樹脂、無機質板、金属などを挙げることができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 前田 司

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)